

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 254 618

A1

DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 74 41342

(54) Composition dégageant des gaz par combustion et son procédé de préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 09 K 3/00; B 60 R 21/08.

(22) Date de dépôt ..... 16 décembre 1974, à 15 h 31 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 17 décembre 1973, n. 58.269/1973 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 28 du 11-7-1975.

(71) Déposant : Société dite : CANADIEN INDUSTRIES LIMITED, résidant au Canada.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne une composition solide destinée à dégager des gaz et convenant aux dispositifs de retenue passive pour automobile.

On a déjà proposé l'utilisation de sacs gonflables placés devant le conducteur et les passagers, à titre de sécurité dans une automobile. Les sacs se gonflent à la suite d'une forte décélération de l'automobile, par exemple au cours d'un accident.

Le remplissage de ces sacs de retenue passive par un gaz comprimé dégagé par un récipient de stockage est connu. Cependant, l'utilisation d'un gaz comprimé à cet effet présente des inconvénients. Un récipient de grande dimension et à paroi épaisse doit conserver le gaz sous pression d'environ  $2,1 \cdot 10^7$  Pa. Il faut aussi que le récipient de stockage de gaz reste fermé de façon étanche pendant une longue période, prêt à fonctionner en cas d'accident.

On connaît aussi le gonflement d'un sac par action d'un gaz dégagé par une composition pyrotechnique ou un propergol qui brûle. On a utilisé la poudre noire comme composition dégageant du gaz, mais elle présente l'inconvénient d'avoir des produits nocifs de combustion. Les compositions qui contiennent des azothydrides alcalins présentent des avantages pour le dégagement du gaz car le produit de combustion est essentiellement de l'azote gazeux. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2 981 616, 3 122 462, 3 741 585 et 3 755 182 et l'article de E. Zintl et H.V. Baumbach, "Über Natriumoxid", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, volume 198, pages 88-101, 1931 décrivent des compositions dégageant un gaz et contenant des azothydrides. Bien que les compositions connues dégagent de l'azote gazeux, cette caractéristique ne suffit pas à elle seule à un fonctionnement efficace d'un dispositif de retenue passive pour automobile. Un fonctionnement efficace impose que le gaz soit dégagé rapidement mais à une température relativement faible. Lorsque la température réactionnelle est élevée, l'isolement thermique convenable de la chambre de combustion du générateur à gaz est difficile. De plus, les températures réactionnelles élevées provoquent le dégagement de produits liquides et solides à température élevée nécessitant des filtres importants. Les compositions qui brûlent en ne

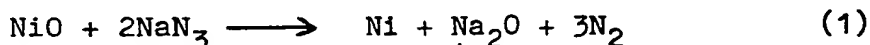
dégageant que des produits gazeux et solides sont donc avantageuses. De plus, il est très important au point de vue commercial que les produits solides soient sous forme d'une matière frittée grossière et non pas sous forme d'une cendre à fines particules qui peut pénétrer dans le sac du dispositif de retenue. Il faut aussi que la composition qui dégage le gaz soit insensible au choc et au frottement.

L'invention concerne une nouvelle composition destinée à dégager du gaz, convenant bien aux dispositifs de retenue passive pour automobile. La composition contient un mélange d'un azothydrure alcalin ou alcalino-terreux et d'un oxyde de nickel ou de fer. La réaction dégageant le gaz a lieu à 1000°C ou moins, et les produits solides de la réaction forment une matière frittée. La composition a une température élevée d'auto-inflammation et elle est insensible au choc et au frottement.

L'invention concerne donc une composition destinée à dégager un gaz et convenant au gonflement du sac d'un dispositif de retenue passive d'automobile.

La composition de l'invention contient un mélange de particules d'oxyde de nickel ou d'oxyde de fer et d'un azothydrure alcalin ou alcalino-terreux, en proportion molaire convenable pour que l'azothydrure soit oxydé en azote et en oxyde alcalin ou alcalino-terreux. Un léger excès molaire de l'oxyde métallique est parfois souhaitable.

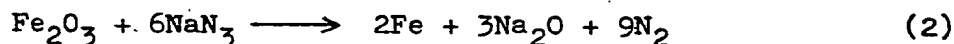
Dans le cas d'une composition d'oxyde de nickel et d'azothydrure de sodium, la réaction peut être représentée par l'équation :



La réaction entre l'oxyde de nickel et l'azothydrure de sodium dans un rapport molaire 1/2 présente les caractéristiques réactionnelles calculées suivantes :

|   |  |
|---|--|
| Chaleur de réaction                       | 25,0 kcal pour 100 g de composition                              |
| Rendement en gaz                          | 33 litres dans les conditions normales pour 100 g de composition |
| Rendement en matières solides             | 59 g pour 100 g de composition                                   |
| Température déterminée pour la combustion | environ 1000°C (valeur calculée pour la chambre de Tp = 1120°C)  |

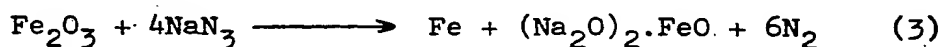
On peut supposer que la réaction avec l'oxyde ferrique correspond à l'équation :



avec une chaleur de réaction, pour 100 g de matière, égale à 24 kcal/100 g, un rendement en gaz de 36,5 litres dans les conditions normales pour 100 g de composition, le résidu solide correspondant à 54 g pour 100 g de composition. La température de la chambre réactionnelle est comprise entre 660 et 735°C (valeur calculée  $T_p = 911^\circ\text{C}$ ).

On éprouve des compositions ayant un indice x compris entre -10 et +10 %, x étant le pourcentage en poids de l'excès d'oxyde métallique par rapport à la quantité stoechiométrique. Dans le cas de l'oxyde de nickel NiO,  $x = 0$  donne la plus grande vitesse de combustion, la température de flamme la plus élevée et la pression enregistrée la plus élevée dans la chambre de combustion. Pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , on obtient les résultats analogues pour  $x = 5$  %. L'analyse de la matière frittée indique la présence d'une petite quantité de sodium métallique.

Les articles de E.K. Bunzel et E.J. Kohlmeier Z. anorg. Chem. 254, 1-30 (1947), et de P. Gross et G.L. Wilson, J. Chem. Soc. A1970, 11, 1913-16 indiquent qu'aux températures supérieures à 550°C, le fer réagit avec l'oxyde de sodium et forme un oxyde double  $(\text{Na}_2\text{O})_2\text{FeO}$ . Lorsqu'une telle réaction a lieu au cours de la combustion d'une composition oxyde de fer-azothydrure de sodium, une autre réaction peut être représentée par l'équation :



la chaleur de réaction étant équivalente à 27 kcal pour 100 g de composition, le dégagement de gaz correspondant à 32 litres dans les conditions normales pour 100 g de composition, le résidu solide étant de 60 g pour 100 g de composition. D'après la quantité de sodium libre trouvé dans la matière frittée, les températures calculées de flamme et le débit réduit de gaz trouvé expérimentalement, par rapport à la composition d'oxyde de nickel et d'azothydrure de sodium, la réaction (3) paraît la plus probable.

Les oxydes de nickel de formule générale  $\text{NiO}_n$  sont préparés par calcination d'un sel de nickel, par exemple de

carbonate de nickel. Suivant la température de calcination, n varie entre 1,15 et 1,005. Les propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de nickel varient avec la variation de la teneur en oxygène. On sait que l'oxyde noir de nickel, préparé à une faible température de calcination, a une activité chimique et catalytique plus élevée que celle de l'oxyde jaune verdâtre obtenu par calcination à température élevée. L'utilisation de l'oxyde de nickel sous forme noire réactive est avantageuse dans les compositions destinées à dégager du gaz selon l'invention, le réglage du rapport pondéral de l'azothydrure à l'oxyde de nickel compensant la variation de la teneur en oxygène de l'oxyde de nickel.

La dimension particulaire de l'oxyde de nickel du commerce dépend de la température de précipitation utilisée au cours de la purification du carbonate de nickel à partir duquel est préparé l'oxyde. La dimension particulaire peut varier entre des valeurs moyennes de 7 et 40 microns. On obtient des dimensions particulières plus faibles par broyage et/ou classement du produit. L'ingrédient d'oxyde de fer est formé par les oxydes ferriques du commerce. On éprouve six types différents d'oxyde ferrique. Les quatre premiers sont obtenus chimiquement à partir du chlorure ferrique et les deux derniers par oxydation lente de l'acier. Les micrographies électroniques indiquent une différence importante de nature et de dimension des particules entre ces deux catégories. Dans la première catégorie, les particules sont pelucheuses et petites puisque leur diamètre est inférieur à 0,6 micron. Dans la seconde catégorie, les particules sont analogues à des cristaux et sont plus grosses puisque leur dimension est inférieure à 3 microns. Ces différences apparaissent aussi dans les mesures de surface spécifique et de poids spécifique tassé. Les meilleurs résultats correspondent à l'utilisation d'un oxyde de fer de type ferrite ayant des particules aciculaires.

Des ingrédients convenables pour l'azothydrure de la composition sont les azothydrures de lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, calcium, magnésium, strontium et baryum.

Les ingrédients de la composition sont utilisés sous forme particulaire. Pour que le produit puisse être pré-

paré de façon fiable, il est avantageux que la matière ait une dimension particulaire inférieure à 0,147 mm. Une grosse dimension particulaire de l'oxyde métallique peut introduire des difficultés pour l'inflammation. Lors de l'utilisation dans un dispositif de retenue passive d'automobile, la composition est avantageusement préparée sous forme de pastilles, de poudre ou de granulés comprimés, suivant le temps voulu de réaction.

- On constate que les granulés ou pastilles comprimés, préparés par granulation à l'état humide sont les plus avantageux pour la réalisation de la composition destinée à dégager du gaz et donnant le produit solide fritté voulu de combustion.

- Un procédé convenable de granulation comprend le mélange des ingrédients secs avec un fluide de granulation en quantité suffisante pour qu'il se forme une masse plastique. La quantité d'oxyde nécessaire dépend des caractéristiques physiques et chimiques des ingrédients. En général, ce fluide constitue environ 15 % du poids de la composition. La quantité de fluide nécessaire peut être maintenue à une valeur minimale par utilisation d'un appareillage très puissant de mélange et d'extrusion. On pense que le fluide de granulation dissout les fines particules d'azothydruure et forme une solution qui mouille les matières solides restantes et remplit les cavités délimitées entre les particules. La matière de la solution se dépose apparemment au cours du séchage ultérieur sur les particules plus grosses et dans les cavités comprises entre les particules en contact. Des fluides de granulation qui conviennent sont l'eau et une solution aqueuse d'éthanol. La masse plastique est alors extrudée ou chassée dans une filière, une plaque perforée ou un crible de manière qu'elle forme des granulés humides. Un crible à orifices de 0,88 à 4,7 mm convient pour la granulation à l'état humide. Les granulés humides sont alors séchés.

- Le temps de mélange et de séchage ainsi que les températures de séchage doivent être réglés avec précision de manière que la résistance mécanique et la vitesse de combustion aient des valeurs voulues. Il est avantageux que le temps de mélange soit inférieur à 15 minutes et que le cycle

de séchage comprenne 2 heures à 30°C, 2 heures à 60°C et 7 heures à 105°C.

Il est avantageux que les granulés secs soient criblés de manière qu'une fraction de dimension particulière voulue soit séparée ou extraite. La vitesse de combustion dépend de façon générale du diamètre particulaire moyen à la puissance  $2/3$  (par exemple, lorsque la vitesse linéaire de combustion pour  $D = 1$  mm est de 25 cm/s, les particules de  $D = 4$  mm brûlent avec une vitesse de 10 cm/s). Il est important pour l'obtention de vitesses élevées et fiables de combustion que la répartition granulométrique soit très étroite ; par exemple, les particules qui passent par un tamis à orifices de 4,7 mm (ou 3,33 ou 2,36 mm) mais qui ne passent pas dans un tamis à orifices de 3,33 mm (ou 2,36 ou 1,40 respectivement) ont une répartition granulométrique qui convient.

Le mélange des ingrédients actifs de la composition, avant granulation, d'une petite quantité, de 0,5 à 3 %, d'une matière inerte telle que l'argile, améliore les caractéristiques d'extrusion de la matière plastique et le profil de combustion, la résistance mécanique et le poids spécifique des granulés tassés.

La configuration physique de la matière de dégagement de gaz doit être choisie en fonction de la vitesse voulue de combustion et du volume de gaz qui doit être formé, ainsi que de la quantité de matières solides qui peut passer dans le filtre de l'appareil. Comme le temps total de combustion de la matière dépend de la vitesse linéaire de combustion et de la profondeur de propagation de la flamme, les caractéristiques convenables de combustion peuvent être obtenues par sélection d'une composition ayant une vitesse réduite de combustion mais mise sous une forme qui garantit la progression convenable de la flamme lors de la combustion.

Divers procédés permettent la modification de la vitesse de combustion. La dimension et la configuration géométrique des pastilles peut être modifiée ; des granulés ou des poudres peuvent être utilisés à la place des pastilles, et des composés d'amorçage dégageant une grande quantité de chaleur peuvent être utilisés pour l'accélération de vitesses de combustion.

Lorsque tous les paramètres sont maintenus constants, on peut obtenir une multiplication de la vitesse linéaire de combustion de cinq fois par modification de la pression (c'est-à-dire du degré de compression) au cours de la formation des pastilles ou des granulés.

La composition de dégagement de gaz selon l'invention présente les avantages suivants.

1 - La température de combustion de la composition est suffisamment basse pour que l'isolation thermique du générateur de gaz ne soit pas nécessaire. Le générateur ne présente pas non plus de danger d'incendie vis-à-vis de matières combustibles qui peuvent se trouver dans le volant ou le tableau de bord d'une automobile.

2 - La dimension du lit de filtration nécessaire pour le retrait des produits solides de la réaction peut être beaucoup réduite. Dans un générateur connu utilisant une composition contenant de l'azothydruure de sodium et du perchlorate de potassium, le lit de filtration forme 75 % du volume du générateur. Dans le cas de la composition de l'invention, le lit de filtration n'occupe par exemple que 10 % du volume du générateur.

3 - Etant donné la réduction de la dimension du lit de filtration nécessaire avec la composition de l'invention, la dimension globale du générateur peut être réduite.

4 - Etant donné la faible température de combustion de la composition de l'invention et le frittage de produits solides, la filtration des produits de la réaction est simplifiée.

En conséquence, des matières de filtration en céramique ou en fibres de verre ou de métal peuvent être utilisées pour la réalisation du filtre lors de l'utilisation de la composition de l'invention. Ces matières ont un faible poids spécifique, un faible prix et de bonnes caractéristiques de filtration.

5 - Il existe diverses qualités d'oxydes de nickel et de fer disponibles dans le commerce si bien que la plage de vitesses de combustion peut être choisie sans variation importante du rendement en gaz, avec maintien à une valeur constante des proportions stoechiométriques.



6 - L'utilisation du procédé de granulation à l'état humide, dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, réduit beaucoup le danger sanitaire présenté par la préparation des matières contenant des azothydrides, et le danger d'explosion et/ou d'inflammation, et donne une grande souplesse pour l'adaptation du produit aux caractéristiques voulues de combustion.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre d'exemples particuliers de mise en oeuvre.

Exemple 1.

On prépare douze compositions destinées à dégager du gaz et contenant de l'azothydride de sodium et de l'oxyde de nickel ou ferrique. Les proportions stoechiométriques des ingrédients sont calculées d'après la teneur en oxygène de l'oxyde métallique, déterminée par analyse, et d'après les réactions :



Les ingrédients sont en poudre et leur dimension particulière est inférieure à 0,147 mm. Les compositions sont mises sous forme de pastilles de 25 mm de diamètre et 19 mm d'épaisseur environ, pesant 20 g, avec une pression d'environ  $7 \cdot 10^7$  Pa.

Les pastilles sont enflammées dans une chambre fermée de combustion d'environ 183 cm<sup>3</sup>, à l'aide d'un fil chaud et d'une amorce en poudre noire qui provoque l'inflammation. La pression maximale obtenue et la durée exprimée en secondes, nécessaire au passage de la pression de 10 à 90 % de sa valeur maximale ( $t_{10-90}$ ) sont mesurées. Les produits solides de combustion sont sous forme frittée. Le tableau I donne les résultats obtenus.

TABLEAU I

| 5  | Compo-<br>sition | Oxyde   | Teneur en<br>oxygène<br>de<br>l'oxyde<br>% | Pression<br>maximale<br>10 <sup>7</sup> Pa | Pression<br>maximale<br>moyenne<br>10 <sup>7</sup> Pa | t <sub>10-90</sub><br>en s.               | t <sub>10-90</sub><br>moyenne<br>en s. |
|----|------------------|---|--|--|---|---|--|
|    | 1                | NiO<br>(vert)   | 21,4                                       | 1,58<br>1,56                               | 1,57  | 1,02<br>1,35<br>1,06<br>1,42              | 1,22                                   |
| 10 | 2                | NiO<br>(mélange<br>d'oxydes)  | 22,2                                       | 1,62<br>1,58<br>1,58<br>1,63<br>1,61       | 1,60  | 1,64<br>1,50<br>1,47<br>1,07<br>1,26      | 1,39                                   |
| 15 | 3                | NiO<br>(noir)   | 23,5                                       | 1,88<br>1,89<br>1,89<br>1,91<br>1,92       | 1,90  | 0,477<br>0,383<br>0,383<br>0,383<br>0,335 | 0,392                                  |
| 20 | 4                | NiO<br>(noir)   | 22,0                                       | 1,79<br>1,79<br>1,91<br>1,91<br>1,87       | 1,85  | 0,951<br>1,084<br>0,782<br>0,735<br>0,640 | 0,838                                  |
| 25 | 5                | NiO<br>(noir) .   | 23,1                                       | 1,80                                       |   | 0,362                                     |  |
|    | 6                | NiO<br>(noir)   | 22,5                                       | 1,54<br>1,87<br>1,87<br>1,75               | 1,76  | 0,661<br>0,575<br>0,452<br>1,144          | 0,708                                  |
| 30 | 7                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 30,1                                       | 1,57<br>1,54<br>1,40                       | 1,50  | 2,338<br>1,897<br>2,720                   | 2,318                                  |
| 35 | 8                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>diamètre<br>particulaire<br>= 0,7 $\mu$ | 29,9                                       | 1,56<br>1,55<br>1,52                       | 1,54  | 0,816<br>0,756<br>0,795                   | 0,789                                  |
| 40 | 9                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>diamètre<br>particulaire<br>= 0,7 $\mu$ | 29,9                                       | 1,54<br>1,52<br>1,57                       | 1,54  | 0,676<br>0,668<br>0,672                   | 0,672                                  |
| 45 | 10               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>diamètre<br>particulaire<br>= 0,6 $\mu$ | 30,0                                       | 1,54<br>1,56<br>1,57                       | 1,56  | 0,724<br>0,716<br>0,639                   | 0,693                                  |

|    |                  | TABLEAU (suite)   |   |  |   |                             |
|----|------------------|---|---|--|---|-----------------------------|
| 5  | Compo-<br>sition | Oxyde   | Teneur en<br>oxygène<br>de l'oxyde<br>% | Pression<br>maximale<br>10 <sup>7</sup> Pa | Pression<br>maximale<br>moyenne<br>10 <sup>7</sup> Pa | t <sub>10-90</sub><br>en s. |
|    | 11               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>diamètre<br>particulaire<br>= 1,0 $\mu$ | 30,0                                    | 1,64<br>1,62<br>1,64                       | 1,63  | 0,557<br>0,587<br>0,516     |
| 10 | 12               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>diamètre<br>particulaire<br>= 6 $\mu$   | 30,0                                    | ne brûle<br>pas                            |   | 0,553                       |

- 15 Exemple 2. On prépare une série de compositions à l'aide de mélanges d'azothydrures de sodium et de NiO noir ou de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,7 micron, en faisant varier l'excès d'oxyde métallique de x = -10 % à x = +10 % en poids, par rapport aux valeurs stoechiométriques. On réalise les essais comme décrit dans
- 20 l'exemple 1, mais on utilise un dispositif d'inflammation électrique à la place de la poudre noire et du fil chaud. Les valeurs moyennes de la pression maximale et du temps de combustion à 80 %, déterminées d'après trois à cinq essais de combustion, sont indiquées dans le tableau II.

|    |   | TABLEAU II |   |                            |
|----|---|------------|---|----------------------------|
|    | Oxyde métallique                          | x<br>%     | Pression maximale<br>10 <sup>7</sup> Pa | t <sub>10-90</sub><br>en s |
| 30 | NiO noir                                  | -10        | 1,72 ± 0,04                             | 0,546 ± 0,016              |
|    |   | - 5        | 1,80 ± 0,015                            | 0,434 ± 0,005              |
|    |   | 0          | 1,92 ± 0,015                            | 0,392 ± 0,005              |
|    |   | + 5        | 1,62 ± 0,07                             | 0,452 ± 0,035              |
|    |   | +10        | 1,25 ± 0,07                             | 0,622 ± 0,042              |
| 35 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,7 micron | -10        | 1,52 ± 0,02                             | 1,114 ± 0,624              |
|    |   | - 5        | 1,54 ± 0,02                             | 1,014 ± 0,032              |
|    |   | 0          | 1,55 ± 0,017                            | 0,672 ± 0,011              |
|    |   | + 5        | 1,57 ± 0,027                            | 0,538 ± 0,025              |
|    |   | +10        | 1,52 ± 0,03                             | 0,575 ± 0,035              |

Exemple 3<sup>es</sup>

On mélange intimement à sec des poudres tamisées de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{NaN}_3$ . On prépare six lots différents de pastilles de 20 g de 25 mm de diamètre à partir de ce mélange, en faisant varier la pression de compression de  $7 \cdot 10^6$  à  $1,7 \cdot 10^8$  Pa. Les essais sont réalisés comme décrit dans l'exemple 2 et les résultats figurent dans le tableau III.

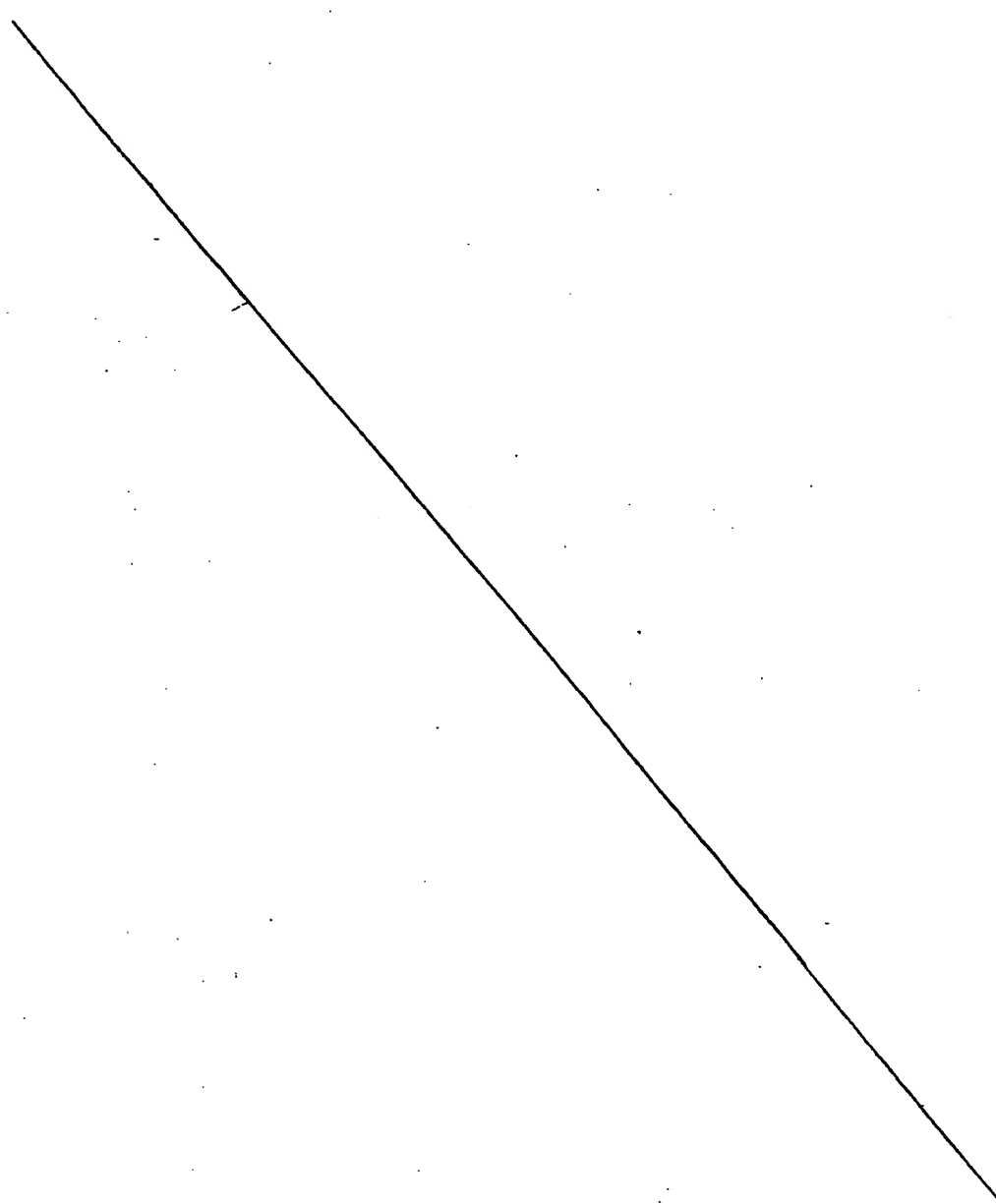


TABLEAU III

| Pression<br>$10^7$ Pa | Poids spécifique<br>des pastilles<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Retard à<br>l'inflammation<br>s | Temps $\rightarrow$ pression<br>maximale (s) | Gradient de pression<br>maximal<br>$10^4$ Pa/ms |
|-----------------------|---|---------------------------------|--|---|
| 0,7                   | $1,980 \pm 0,004$   | $0,47 \pm 0,04$                 | $1,23 \pm 0,08$                              | $1,63 \pm 0,014$                                |
| 1,4                   | $1,990 \pm 0,002$   | $0,52 \pm 0,12$                 | $1,31 \pm 0,12$                              | $1,59 \pm 0,035$                                |
| 2,8                   | $2,023 \pm 0,002$   | $0,57 \pm 0,06$                 | $1,53 \pm 0,04$                              | $1,49 \pm 0,075$                                |
| 5,6                   | $2,068 \pm 0,004$   | $0,69 \pm 0,11$                 | $1,63 \pm 0,21$                              | $1,36 \pm 0,15$                                 |
| 11,2                  | $2,123 \pm 0,002$   | $0,81 \pm 0,08$                 | $1,86 \pm 0,04$                              | $1,18 \pm 0,055$                                |
| 17                    | $2,159 \pm 0,002$   | $0,89 \pm 0,21$                 | $2,02 \pm 0,23$                              | $1,12 \pm 0,041$                                |

Exemple 4.

On détermine l'effet du vieillissement et de l'humidité. On maintient Dans un récipient fermé pendant dix mois des échantillons formés par des mélanges d'azothydru-  
5 dium et d'oxyde noir de nickel sous forme de pastilles du type décrit dans l'exemple 2. Pendant le premier mois, on augmente périodiquement la température des échantillons jusqu'à 100°C, puis on l'abaisse à la température ambiante. On ne détecte aucune variation des caractéristiques de combustion de  
10 la matière. Cependant, l'augmentation de la teneur en humidité de la valeur de 0,02 % en poids jusqu'à 0,62 % en poids provoque un allongement de 60 % du temps de combustion.

Exemple 5.

On prépare des granulés d'une composition dégageant  
15 un gaz, par granulation à l'état humide. On mélange 103,089 g d'oxyde noir de nickel avec 196,911 g d'azothydru- de sodium. On place le tiers environ du mélange dans un bécher et on mélange avec une petite quantité d'une solution aqueuse à 20 % d'éthanol. On ajoute une quantité supplémentaire de solution  
20 d'éthanol en mélangeant suffisamment pour qu'il se forme un produit plastique. On fait ensuite passer à force celui-ci dans un crible à orifices de 3,33 mm, et on l'étale sur une feuille d'aluminium de manière qu'il sèche. On traite alors le reste du mélange de la même manière. On laisse sécher la  
25 matière pendant 4 heures. Après séchage, il se forme quelques morceaux. On tamise le produit avec un tamis à orifices de 4,7 mm, puis à avec un tamis à orifices de 3,33 mm. Les granulés ont une longueur de 6,35 à 9,5 mm. Après analyse, on constate que la matière contient 0,48 % en poids d'eau.

30 Par rapport aux pastilles formées par compression, les granulés présentent une résistance mécanique convenable mais un poids spécifique apparent réduit. Lors d'essais réalisés dans un générateur miniature de gaz, la vitesse de combustion des granulés est satisfaisante, bien que les pressions  
35 maximales dans la chambre de combustion soient élevées, de l'ordre de  $2,1 \cdot 10^7$  Pa. Le produit solide de combustion est sous forme d'une masse frittée.

Il est bien entendu que l'invention n'a été décrite et représentée qu'à titre d'exemple préférentiel et qu'on pour-  
40 ra apporter toute équivalence technique dans ses éléments constitutifs sans pour autant sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Composition destinée à former par combustion de l'azote gazeux et un résidu solide sous forme d'une masse frittée, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle  
5 comprend un mélange de particules d'oxyde de nickel ou d'oxyde de fer et d'un azothydrure alcalin ou alcalino-terreux, en proportion molaire convenant à l'oxydation de la totalité de l'azothydrure sous forme d'azote et à la formation d'un oxyde alcalin ou alcalino-terreux.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oxyde de nickel est sous forme noire formée à basse température<sup>ou</sup>/sous forme verte formée à température élevée.
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oxyde de fer est l'oxyde ferrique.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- 15 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'azothydrure alcalin est l'azothydrure de sodium.
5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules du mélange ont une dimension  
20 inférieure à 0,147 mm.
6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules d'oxyde de nickel ont une dimension inférieure ou égale à 40 microns.
- 25 7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules d'oxyde de fer ont une dimension inférieure ou égale à 3 microns.
8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de pastilles qui ont été  
30 formées par compression à une pression comprise entre  $7 \cdot 10^6$  et  $1,7 \cdot 10^8$  Pa, ou sous forme de granulés préparés par un procédé de granulation à l'état humide.
9. Procédé de préparation d'une composition destinée à former par combustion de l'azote gazeux et un résidu solide  
35 sous forme d'une masse frittée, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend le mélange de particules sèches d'oxyde de nickel ou de fer avec des particules sèches d'un azothydrure alcalin ou alcalino-terreux, en proportions molaires convenant à l'oxydation de la totalité de l'azothydrure en azote et

à la formation d'un oxyde alcalin ou alcalino-terreux, l'addition d'une quantité suffisante de fluide au mélange sec pour que le mélange ait une consistance permettant la granulation, le mélange de la matière contenant le fluide de manière qu'elle forme une matière fluide, l'introduction à force de la matière fluide dans les orifices d'une plaque perforée, d'un crible ou d'une filière, de manière que la matière plastique forme des granulés humides, et le séchage des granulés humides.

10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le fluide de granulation est de l'eau ou une solution aqueuse d'éthanol.

15 11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'une petite quantité de matière inerte, par exemple d'argile, est ajoutée au mélange sec.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les granulés séchés sont ensuite tamisés.